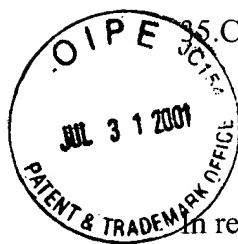


2257

~~4~~



95.C15313

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

HIROSHI IZAWA, ET AL.

Application No.: 09/837,459

Filed: April 19, 2001

For: DEPOSITED-FILM FORMATION)
APPARATUS, DEPOSITED-FILM :
FORMATION, PROCESS,)
VACUUM SYSTEM, LEAK :
JUDGMENT METHOD, AND)
COMPUTER-READABLE :
RECORDING MEDIUM WITH)
RECORDED LEAK-JUDGMENT- :
EXECUTABLE PROGRAM)

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 2857

July 30, 2001

RECEIVED
AUG - 2 2001
TC 2800 MAIL ROOM

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese


Priority Application:

2000-131772 (Pat.), filed April 28, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 29,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 188195 v 1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-131772

出願人
Applicant(s):

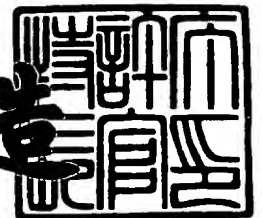
キヤノン株式会社

RECEIVED
JUS-2 2001
TC 2000 MAIL ROOM

2001年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3041070

【書類名】 特許願

【整理番号】 4084045

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C23C 16/50
G03G 5/08
H01L 21/205

【発明の名称】 堆積膜形成装置および堆積膜形成方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内

【氏名】 伊澤 博司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内

【氏名】 大和 博和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内

【氏名】 田中 雅敏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内

【氏名】 越前 裕

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100105289

【弁理士】

【氏名又は名称】 長尾 達也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038379

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703875

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 堆積膜形成装置および堆積膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空可能なチャンバーと、チャンバー内に原料ガスを供給するためのガス供給配管、チャンバー内を排気するための排気ポンプに接続された排気配管を有する堆積膜形成装置において、

前記チャンバー内に供給された原料ガスと外部から混入した空気中の酸素との反応熱によってリークを検知する手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

【請求項 2】 前記リークを検知する手段は、前記チャンバーの外壁面もしくは前記排気配管等の前記反応熱による温度を温度センサーでモニターし、前記リークを検知するように構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 3】 前記温度センサーが、前記排気ポンプの下流側に設けられていることを特徴とする請求項 2 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 4】 前記温度センサーが、前記排気配管の接続部の下流側に設けられていることを特徴とする請求項 2 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 5】 前記リークを検知する手段で検知することにより、前記原料ガスの供給を停止するように構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 6】 前記堆積膜形成装置が、帯状部材を長手方向に連続的に移動させながら複数のチャンバー内を通過させ該帯状部材上に堆積膜を形成する装置によって構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 7】 真空可能なチャンバー内を排気ポンプに接続された排気配管によって排気しながら、該チャンバーに原料ガスを供給し、高周波電力を印加して前記チャンバー内の基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記チャンバー内に供給された原料ガスと外部から混入した空気中の酸素との反応熱によってリークを検知し、前記原料ガスの供給を停止することを特徴とす

る堆積膜形成方法。

【請求項 8】前記リークの検知は、前記チャンバーの外壁面もしくは前記排気配管等の前記反応熱による温度を温度センサーでモニターし、検知することを特徴とする請求項 7 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 9】前記温度センサーを前記排気配管の下流側に設けて、前記反応熱を検知することを特徴とする請求項 8 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 10】前記温度センサーを前記排気配管の接続部の下流側に設けて、前記反応熱を検知することを特徴とする請求項 8 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 11】前記堆積膜形成方法が、前記基体を構成する帯状部材を長手方向に連続的に移動させながら複数のチャンバー内を通過させ該帯状部材上に堆積膜を形成する方法によることを特徴とする請求項 7 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、堆積膜形成装置および堆積膜形成方法に関し、特に、アモルファスシリコン等を原料とした太陽電池、電子写真用感光体のように多量の自然発火性ガスを長時間に渡って繰り返し使用して大量生産する堆積膜形成方法および堆積膜形成装置での、外部からの空気の混入を検知する手段に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アモルファスシリコン太陽電池、電子写真用感光体等の機能性堆積膜を作る方法は種々提案されているが、一般的にこれらの反応は真空装置を用いて行われる。そして、この装置はつぎのような理由から外部からの空気の混入（以下リークと記す）のない装置にする必要がある。

【0003】

その理由の一つとして、空気と反応して発火する原料ガスを用いることが挙げられる。このような発火する原料ガスが用いられていることから、外部からの空気の混入があった場合、チャンバー内で反応がおこり、空気の混入が多い場合に

は、爆発が起こる危険も生じる。

また、以上の理由以外にも、これらの膜堆積により空気（特に酸素）が少しでも混入すると、出来上がった機能性堆積膜の電気特性が大きく悪化することである。このため、堆積膜を形成するための装置は外部から空気の混入のない高真空のチャンバーや配管である必要がある。また、さらに定期的に検査をし、外部からの空気の混入がおこらないように維持する必要がある。

【0004】

チャンバーや配管の外部からの空気の混入（リーク）の有無を調べるための手段として、以下に示す様な方法が一般的に用いられている。

リーク検出の方法を大別すると試験体内を加圧状態で行う「加圧法」と、試験体内を真空状態で行う「真空法」に大別される。

加圧法には、試験体内部を加圧し一定時間後の圧力変化を圧力計で測定する「加圧放置法」、加圧後試験体に発泡液を塗布し発泡を目視で観察する「加圧発泡法」、試験体をハロゲン系ガスで加圧後、外部に漏洩していくガスをハロゲンリークディテクタで検知する「ハロゲン漏洩試験法」などがある。

また、真空法には、試験体内を排気して一定時間後の圧力変化を真空計で測定する「真空放置法」、排気後プローブガスによる放電色の変化を目視で観察する「ガイスラー管法」、排気後試験体に外部よりヘリウムガスを吹き付け、内部に漏洩してくるガスをヘリウムリークディテクタで検知する「ヘリウム漏洩試験法」などがある。

従来においては、これらの手段を駆使して、空気の混入のない真空装置を維持して堆積膜形成を行うのが一般的であり、このような手段によって、リークの有無を判別し、リークのない状態での堆積膜の形成が可能とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のものにおいては、例えば電力用を目的としたアモルファスシリコンからなる太陽電池形成装置のように大量生産を目的として、多量の原料ガスを使用し、しかも連続して装置を稼働させる場合には、つぎのような問題が生じる。

すなわち、上記従来のものにおいては、いずれのリーク検出方法を用いた場合でも、装置を密閉したり、特定のガスを流すなど、通常の堆積膜形成とは異なる状態で試験をする必要があり、メンテナンス時などにリークの確認を行うことが必要である。しかし、ある時点でリークチェックで良かった場合でも、次の堆積膜形成をはじめた時点で、フランジのガタ等でリークが発生する場合もある。また、地震等により急にリークする場合もある。したがって、これらのものでは堆積膜を形成している最中にリークした場合に、それを検出することは不可能である。

【0006】

また、堆積膜形成装置が大規模で、堆積膜形成にかかる時間が長い場合や原料ガスの使用量が多い場合などにおいては、装置内に大気の混入したまま堆積膜形成を継続してしまい、大量の品質低下を生じたものを作成する結果となる。また、多量に使用している原料ガスは自然発火性ガスであり、場合によっては、高い毒性を有しているものもあるため、リークが発生したまま継続すると、大気と反応して火災や爆発したり、漏洩により被爆し負傷する危険性がある。このようなことから、機能性堆積膜を大量に、安全に安定して形成するための改善が要請される。

【0007】

そこで、本発明は、上記従来のものにおける課題を解決し、堆積膜形成中に装置内部にリークが発生した場合、装置内部の状態に何ら影響されることなく安価に構成することができ、信頼性の高いリークの検知をすばやく行って、装置を安全な状態にすることができ、これにより機能性堆積膜を大量に安全に安定して形成することが可能となる堆積膜形成装置および堆積膜形成方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を達成するため、つぎの(1)～(11)のように構成した堆積膜形成装置および堆積膜形成方法を提供するものである。

(1) 真空可能なチャンバーと、チャンバー内に原料ガスを供給するためのガス

供給配管、チャンバー内を排気するための排気ポンプに接続された排気配管を有する堆積膜形成装置において、

前記チャンバー内に供給された原料ガスと外部から混入した空気中の酸素との反応熱によってリークを検知する手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

(2) 前記リークを検知する手段は、前記チャンバーの外壁面もしくは前記排気配管等の前記反応熱による温度を温度センサーでモニターし、前記リークを検知するように構成されていることを特徴とする上記(1)に記載の堆積膜形成装置。

(3) 前記温度センサーが、前記排気ポンプの下流側に設けられていることを特徴とする上記(2)に記載の堆積膜形成装置。

(4) 前記温度センサーが、前記排気配管の接続部の下流側に設けられていることを特徴とする上記(2)に記載の堆積膜形成装置。

(5) 前記リークを検知する手段で検知することにより、前記原料ガスの供給を停止するように構成されていることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

(6) 前記堆積膜形成装置が、帯状部材を長手方向に連続的に移動させながら複数のチャンバー内を通過させ該帯状部材上に堆積膜を形成する装置によって構成されていることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

(7) 真空可能なチャンバー内を排気ポンプに接続された排気配管によって排気しながら、該チャンバーに原料ガスを供給し、高周波電力を印加して前記チャンバー内の基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記チャンバー内に供給された原料ガスと外部から混入した空気中の酸素との反応熱によってリークを検知し、前記原料ガスの供給を停止することを特徴とする堆積膜形成方法。

(8) 前記リークの検知は、前記チャンバーの外壁面もしくは前記排気配管等の前記反応熱による温度を温度センサーでモニターし、検知することを特徴とする上記(7)に記載の堆積膜形成方法。

(9) 前記温度センサーを前記排気配管の下流側に設けて、前記反応熱を検知することを特徴とする上記(8)に記載の堆積膜形成方法。

(10) 前記温度センサーを前記排気配管の接続部の下流側に設けて、前記反応熱を検知することを特徴とする上記(8)に記載の堆積膜形成方法。

(11) 前記堆積膜形成方法が、前記基体を構成する帯状部材を長手方向に連続的に移動させながら複数のチャンバー内を通過させ該帯状部材上に堆積膜を形成する方法によることを特徴とする上記(7)～(10)のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態においては、上記した構成を適用して、前記チャンバーまたは排気配管等への外部からの空気の混入を検知する温度検知手段を構成することで、自然発火性を有するガスを使用する堆積膜形成装置または堆積膜形成方法において、配管の破損等予期せぬ事故により空気がチャンバー内に混入した場合に、すばやくリークを検知し、装置を安全な状態にすることが可能となる。それは、以下のような、本発明者らの知見に基づいてなされたものである。

すなわち、上記課題に対して本発明者らは、原料に自然発火性ガスを使用した堆積膜形成装置で堆積膜を形成する場合において、堆積膜形成中にリークを絶えず検知し、異常があれば安全に装置を停止することが可能な、大量生産に有効な製造方法および装置を提供することを目的として、堆積膜形成中にリークを検知する方法について、種々検討した。

【0010】

以上の検討において、大気成分の一つである酸素に着目し、(1)酸素センサーで酸素の混入を検知する方法、(2)質量分析計で酸素の混入を検知する方法、(3)温度センサーで酸素とガスの反応熱を検知する方法、の3つの方法に絞って検討をおこなった。その結果、上記(1)および(2)の方法は、耐久性、コスト、信頼性、安定性等の点で用いることが困難であることが判明した。つまり、(1)の方法では、酸素センサーは大気圧付近では酸素の検出感度が良いが、高真空中では感度が著しく低下してしまうこととなる。

また、(2)の方法において、質量分析計は装置が高価であり、高真空中では検出感度が高いが、大気圧付近では検出自体が困難で、感度がほとんどないという問題を有している。

さらに、どちらの検出方法でもモノシランなど反応性ガスや酸性ガスなどであると、センサー部の劣化が著しく、すぐに故障を生じ、粉塵などの汚染でも感度が低下したり、センサー部が故障することもある。

これらのことより、上記(1)および(2)の方法では、自然発火性ガスを使用している状態で酸素を検知することは、機器の耐久性およびコスト、リーク検出感度的にも難しく信頼性に欠け長期間安定して用いることはできなかった。

【 0 0 1 1 】

これに対して、温度センサーは装置外部から検知できるため、装置内部の状態に何ら影響されず、いかなる場合でも使用できる。

また、装置内部で検出する場合でも、圧力による検出精度への影響もほとんどなく、モノシランなど反応性ガスや酸性ガス、粉塵などの汚染などにもほとんど影響されない。さらに、コストが比較的安いメリットがある。

実際の堆積膜形成中に電気特性に悪影響が現れる程度の空気を混入し、チャンバーの後の配管に設置した温度センサーで空気混入が検知できるか検討したところ検知手段として十分使えることがわかった。

【 0 0 1 2 】

これらの結果より、(3)の温度センサーによる温度の上昇を検知する方法を採用して検討を行った。その結果、安い値段ででき、信頼性も高い事が確認された。

この(3)の方法は、真空ポンプより後段の排気配管で適用することが特に有効である。従来においては、ポンプより後段の排気配管では装置を停止した後、加圧法によるリーク検知しか行われていなかった。しかし、この排気配管はシランやフッ素系ガスなどの反応性の高い原料ガスが存在し、また一般的にオイルミストや副生成物の粉塵などにより汚染が激しい。更に配管は除害装置により負圧に保たれるが、配管内の圧力は50から80 kPa程度と大気圧に近い。このため、真空ポンプより除害装置側の配管では、上記(3)の方法を適用した温度セン

サーによるリーク検出が特に有効となる。

【 0 0 1 3 】

このように、上記（３）の方法を適用することで、真空保持可能なチャンバーと原料ガスを供給する配管、チャンバーを排気するためのポンプおよび配管、チャンバーもしくは配管に温度計を設置することを特徴とする堆積膜形成装置において、自然発火性の原料ガスを使用している間、該温度計をモニターすることで、すばやくリークの検知を行うことが可能な装置構成を提供することが可能となる。したがって、これにより原料ガスの使用および堆積膜形成を停止し、堆積膜の特性低下を最小限に留めるとともに、火災や爆発、ガス漏洩による被爆などを防止可能となり、機能性堆積膜を大量に安全に安定して形成することが可能となる。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施の一形態について、図１を用いて具体的に説明する。

図１において１０１は温度センサーとして熱電対を用いており、真空ポンプ（１０６）から除害装置（１０７）間の排気配管（１０３）の温度を測定できるように配管（１０３）の外表面に良好な接触で取り付けられたものである。

まず、この装置を用いて堆積膜形成の手順を具体的に示す。真空ポンプ（１０６）を始動しチャンバー（１０５）内を排気し、チャンバー（１０５）内の酸素などの大気成分を十分に除去する。

次にバルブ（１１５）を開けガス流量計（１１１）で所望の流量に調整された希釈ガスを導入する。

次に同様の手順でバルブ（１１６、１１７）を開け原料ガスおよびドーピングガスを導入する。ガス流量が安定した後、高周波電源（１０８）により電極（１１９）に原料ガスを十分に分解できる所望の高周波電力を印加し、不図示のプラズマを生起し堆積膜を形成する。この時、高周波電力により分解されないガスはそのままの状態チャンバー（１０５）から排気配管（１０２）を経て真空ポンプ（１０６）に排気される。更に、真空ポンプ（１０６）にて圧縮排気され排気配管（１０３）を経て除害装置（１０７）に導かれ、除害装置（１０７）で無毒化および安定状態へと変質させ安全な状態として処理される。この様にして、堆積

膜が所望の膜厚になったら高周波電源（108）を停止し、堆積膜形成を停止する。

【0015】

また、異なる性質の堆積膜を積層する場合は、上記と同様の手順でバルブ（115～118）を開閉により次の堆積膜に適したガスを導入し、再び所望の高周波電力を印加し堆積膜を形成する。

さらに、積層が必要な場合は同様の手順で順次堆積膜形成を行う。その後、不図示のパージガスでチャンバー（105）内を十分に置換し、真空ポンプ（106）を停止する。取り出した基板は次工程の透明電導膜形成を行なう。

以上の手順により堆積膜を形成するものである。

【0016】

本実施の形態においては、堆積膜形成に使用される原料ガスは最低1種類以上の自然発火性ガスを含んでいればなんでもよいが、モノシラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）はシリコン膜を形成する際の主原料であり、使用される際は流量も多く自然発火性ガスの為、これらのガスを使用する際には特に推奨される。例えばアモルファスシリコン膜、マイクロクリスタルシリコン膜を堆積する場合だと、シラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）等を原料ガスとして用い、それにバンドギャップ幅を変化させるものとして窒素（ N_2 ）、アンモニア（ NH_3 ）等の窒素原子を含む元素、酸素（ O_2 ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、メタン（ CH_4 ）、モノゲルマン（ GeH_4 ）等を添加したり、ドーピングを目的としてジボラン（ B_2H_6 ）、三弗化ホウ素（ BF_3 ）、ホスフィン（ PH_3 ）等のドーパントガスを同時にチャンバー内に導入しても良い。また、原料ガスに、自然発火性でない四弗化珪素（ SiF_4 ）、六弗化二珪素（ Si_2F_6 ）等を用いた場合でも、ドーパントガスとしてモノゲルマン（ GeH_4 ）、ホスフィン（ PH_3 ）等の自然発火性ガスを用いれば、有効に作用する。

【0017】

使用される温度センサーは、室温前後を有効に測定できる素子が望ましく、熱電対や白金抵抗など0～150℃前後を精度良く測定できる素子が推奨されるが、測定箇所によっては放射式温度計なども有効である。

また、熱電対と一般的な温度表示器を使用する場合、熱電対が断線すると温度表示器は急激な温度上昇を示す為、リークによる温度上昇と間違える恐れがある。この為、熱電対と一般的な温度表示器を用いる際は、温度上昇開始から 1 0 から 3 0 秒程度内での急激な温度変化は熱電対の断線と判断するか、一つのモニター点に複数の熱電対を設置し全ての熱電対の温度上昇でリークと判断し、またはガスの流れ方向に対し連続した複数の熱電対の温度上昇でリークと判断する、等のソフトウェア処理などを行うのが望ましい。

【 0 0 1 8 】

また、リークの有無の判別は、室内ならば室温に対し 2 0 ℃ から 5 0 ℃ とすることで、外乱による誤動作を防げるとともに検出感度が良好となる。

さらに、配管内部に温度センサーを取り付けた場合、誤動作防止および検出感度向上に効果がある。

また、温度センサーと配管を保温材などで保温すると、配管の一部が屋外に設置され日光や風雨、気温などにより周囲の温度変化が大きい場合でも、リークの検出感度が下がらないようにすることが可能となる。

【 0 0 1 9 】

また、リークの判断として常に温度モニターを行い配管温度の平均値を基準点とし、基準点から差違を警報点とすると、季節変動などによる温度変化を考慮できより検出感度が向上する。

また、リークの発生しやすい部位として配管接続フランジや配管溶接部で発生しやすく、更に真空ポンプ周辺は振動などにより配管割れや熱、オイルミストによるオーリングの劣化などによりリークが発生しやすい。温度センサーの取り付け場所はリークが発生しやすい部位より下流側に配置すると感度が良好になる為、上記の部位の下流側 5 ～ 2 0 c m 程度が推奨される。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【実施例 1】

実施例 1 においては、図 1 に示す n i p 層構成のアモルファスシリコン太陽電池量産装置において、熱電対 (1 0 1) を真空ポンプ (1 0 6) と除害装置 (1 0 7) 間の排気配管 (1 0 3) の真空ポンプ (1 0 6) に直接取り付けられる配管の外壁に固定し、更に熱接触を良好にする為、アルミテープ (1 2 0) にて覆った。n 層形成時にモノシラン (SiH_4) 250 ml/min、水素 (H_2) 3000 ml/min、フォスフィン (PH_3) 20 ml/min、i 層形成時にモノシラン 100 ml/min、水素 1000 ml/min、p 層形成時にモノシラン 50 ml/min、水素 4000 ml/min、三弗化ホウ素 (BF_3) 2 ml/min を供給した。

【0021】

本実施例においては、熱電対 (1 0 1) が接続された温度計の表示をモニターしながら、上記実施態様例に示す手順で繰り返し、アモルファスシリコン膜を不図示のステンレス基板上に堆積した。この様に連続して稼動を続け、あるバッチにて真空ポンプ (1 0 6) と除害装置 (1 0 7) 間の配管 (1 0 3) に取り付けした熱電対 (1 0 1) が堆積膜形成中に図 2 に示すように 30℃ から 50℃ まで上昇するようになった。直ちに堆積膜形成を中止し、配管 (1 0 3) を確認したところ、真空ポンプ (1 0 6) の振動により配管 (1 0 3) の溶接部がひび割れてリークが発生していた。

【0022】

配管 (1 0 3) 内部にはリーク箇所近傍のみに副生成物の酸化珪素が付着している程度で速やかに除去可能であり、速やかにリークのあった配管 (1 0 3) の交換が行われた。また、全てのサンプルを評価したところ、リーク発生時に堆積膜を形成していたサンプルは堆積膜形成が完全でない為特性不良であったが、リーク以前のサンプルについては特性の低下は見られなかった。

【0023】

(比較例)

比較例においては、図 3 に示す n i p 層構成のアモルファスシリコン太陽電池量産装置において、n 層形成時にモノシラン (SiH_4) 250 ml/min、水素 (H_2) 3000 ml/min、フォスフィン (PH_3) 20 ml/min、

i層形成時にモノシラン100ml/min、水素1000ml/min、p層形成時にモノシラン50ml/min、水素4000ml/min、三弗化ホウ素(BF_3)2ml/minを供給した。

【0024】

この比較例においては、上記実施例1のように熱電対(101)による温度計の表示をモニターすることなく、上記実施態様例に示す手順で繰り返し、アモルファスシリコン膜をステンレス基板上に堆積した。この様に連続して稼動を続け形成された堆積膜をバッチ毎に太陽電池として評価した。順番に形成された各堆積膜のバッチ番号と初期変換効率の関係として図3に示す。図4に示すようにバッチ番号23ぐらいから効率の低下が見え始め、サンプル番号27ぐらいで特性の低下が顕著になっており、全体の約50%が特性低下して不良品となっていることがわかる。

【0025】

原因究明のため、装置を停止して、原因究明のための調査をいろいろ行なった。約2週間の調査の結果、図3の装置における真空ポンプ(306)と除害装置(307)を接続する配管(303)でリークが発生していることがわかった。また、配管の(303)内部にはモノシランとの酸素の副生成物である酸化珪素が堆積し、配管(303)断面積の70%程度を閉塞しており、これを除去するのに3日間を要するとともに、除去不可能な一部箇所は部品交換を行った。

【0026】

[実施例2]

実施例2においては、図5の装置を用いて、真空ポンプ(506)と除害装置(507)間の排気配管(503)のフランジ接続部(504)下流側15cmの場所に、配管(503)内にねじ込み継ぎ手(521)を介して熱電対(501)を固定した。n層形成時にモノシラン(SiH_4)250ml/min、水素(H_2)3000ml/min、フォスフィン(PH_3)20ml/min、i層形成時にモノシラン100ml/min、水素1000ml/min、p層形成時にモノシラン50ml/min、水素4000ml/min、三弗化ホウ素(BF_3)2ml/minを供給した。

【 0 0 2 7 】

本実施例においては、熱電対（501）が接続された温度計の表示をモニターを行いながら、上記実施態様例に示す手順で繰り返し、アモルファスシリコン膜を不図示のステンレス基板上に堆積した。この様に連続して稼動を続けあるバッチにて、真空ポンプ（506）と除害装置（507）間の配管（503）に取り付けた熱電対（501）が堆積膜形成中に31℃から93℃まで上昇するようになった。直ちに堆積膜形成を中止し、配管（503）を確認したところ、配管（503）内に滞留した酸性溶液により配管接続フランジ部（504）に挿入される不図示のシリコン製パッキンが腐食されリークが発生していた。配管（503）内部にはリーク箇所近傍のみに副生成物の酸化珪素が付着している程度で速やかに除去可能であり、パッキンの交換も速やかに行われた。また、全てのサンプルを評価したところ、リーク発生時に堆積膜を形成していたサンプルは堆積膜形成が完全でない為特性不良であったが、リーク以前のサンプルについては特性の低下は見られなかった。

【 0 0 2 8 】

〔実施例3〕

実施例3における図6の装置は、堆積膜形成装置と除害装置（607）が距離的に離れており、真空ポンプ（606）と除害装置（607）間の排気配管（603）の一部が屋外に設置している。この屋外の露出している排気配管（603）で、内部を観察可能なガラス製観察窓（622）の下流側10cmの場所に熱電対（601）を設置し、外気の影響を受け難いように、熱電対（601）およびその周辺の配管を保温材（623）で覆っている。この装置にてn層形成時にモノシラン（ SiH_4 ）250ml/min、水素（ H_2 ）3000ml/min、フォスフィン（ PH_3 ）20ml/min、i層形成時にモノシラン100ml/min、水素1000ml/min、p層形成時にモノシラン50ml/min、水素4000ml/min、三弗化ホウ素（ BF_3 ）2ml/minを供給する。

【 0 0 2 9 】

本実施例においては、熱電対（601）が接続された温度計の表示のモニター

を行いながら、上記実施態様例に示す手順で繰り返し、アモルファスシリコン膜を不図示のステンレス基板上に堆積した。この様に連続して稼動を続け、あるバッチにて、真空ポンプ（606）と除害装置（607）間の配管（603）に取り付けた熱電対（601）が堆積膜形成中に10℃から24℃まで上昇するようになった。直ちに堆積膜形成を中止し、配管（603）を確認したところ、何らかの外部的要因によりガラス製観察窓（622）に亀裂が入りリークが発生していた。配管（603）内部にはリーク箇所近傍のみに副生成物の酸化珪素が付着している程度で速やかに除去可能であった。また、全てのサンプルを評価したところ、リーク発生時に堆積膜を形成していたサンプルは堆積膜形成が完全でない為特性不良であったが、リーク以前のサンプルについては特性の低下は見られなかった。

【0030】

〔実施例4〕

実施例4においては、図7に示す太陽電池量産装置を用いてn i p / n i p / n i p の3層構成のアモルファスシリコン太陽電池形成を繰り返しおこなった。図7を用いて堆積膜形成方法を説明する。まず、すべてのチャンバー（730～740）を大気にし、各チャンバー（730～740）内を清掃し、ロール状基板（742）を基板巻き出しチャンバー（730）内に設置する。そして、複数の堆積膜形成チャンバー（731～739）とスリット状の隙間（741）を通して、基板巻き取りチャンバー（740）までロール状基板（742）をセットする。この後、全てのチャンバー（730～740）を真空ポンプ（751）により真空に排気する。各チャンバー（731～739）で不図示のヒーターによりチャンバー（731～739）を加熱し十分に焼き出しを行った後に、不図示の原料ガス供給配管からn層形成時にモノシラン（ SiH_4 ）250ml/min、水素（ H_2 ）3000ml/min、フォスフィン（ PH_3 ）20ml/min、i層形成時にモノシラン100ml/min、水素1000ml/min、p層形成時にモノシラン50ml/min、水素4000ml/min、三弗化ホウ素（ BF_3 ）2ml/minを供給する。

原料ガスを供給し、各チャンバー（731～739）に適した高周波電力を供給

し、3層構成からなるアモルファスシリコン太陽電池を定速で移動しているロール状基板上（742）に形成した。

【0031】

堆積膜形成の最中に熱電対（705）の温度が26℃から78℃へ上昇し、引き続き1分後に熱電対（704）が26℃から66℃、更に1分後に熱電対（703）が26℃から51℃へ温度上昇を示した。この現象よりステンレス製フレキシブルチューブ（725）もしくは排気配管（715）、メイン排気配管（720）の何れかにリークが発生したと判断した。

【0032】

これにより、高周波電力および各原料ガス、各チャンバーを加熱しているヒーターを停止し、排気状態のまま不活性ガスであるヘリウム（He）を各チャンバー（730～740）より500ml/minづつ供給し続け十分にチャンバー（731～739）を冷却した。その後、反応性のないガスとして乾燥窒素をチャンバー（730～740）内に供給してチャンバー（730～740）を大気に戻した。大気に戻した後にロール巻き取りチャンバー（740）を開けて、膜堆積が終わったロール状基板（742）を取り出した。そして、また、各チャンバー（730～740）の清掃を行ない、新しいロール状基板（742）をセットし同じ条件で膜堆積を続けた。

【0033】

取り出したロール状基板（742）は次工程の透明電導膜形成を行ない、太陽電池として評価した。

評価は、1ロールについてロールの長さ方向に変換効率を測定した。そして評価した太陽電池特性を長さ方向の初期変換効率の関係として図8に示す。

図8に示すように基板巻き取りチャンバー（740）に巻き上げられ全ての層が形成されたサンプル全てについて、特性の低下は見られなかった。

【0034】

また、リークしたと思われるフレキシブルチューブ（725）、排気配管（715）、メイン排気配管（720）を確認したところ、真空ポンプ（751）とメイン排気配管（720）間のステンレス製フレキシブルチューブ（725）で

リークが発生していた。リークの発生原因はフレキシブルチューブ（725）および排気配管（715）内に滞留した酸性溶液によってステンレス製フレキシブルが腐食され脆くなり、真空ポンプ（751）の振動により亀裂が入ったと思われる。フレキシブルチューブ（725）内部にはリーク箇所近傍のみに副生成物の酸化珪素が付着している程度で速やかに除去および交換可能であった。

【0035】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、チャンバーまたは排気配管等への外部からの空気の混入を検知する温度検知手段を構成することで、堆積膜形成中に装置内部にリークが発生した場合、装置内部の状態に何ら影響されることなく安価に構成することができ、信頼性の高いリークの検知をすばやく行って、装置を安全な状態にすることができ、これにより機能性堆積膜を大量に安全に安定して形成することが可能となる堆積膜形成装置および堆積膜形成方法を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態および実施例1における堆積膜形成装置の構成を示す図である。

【図2】

本発明の実施例1における配管温度の温度変化のグラフである。

【図3】

従来の堆積膜形成装置の構成を示す図である。

【図4】

従来の方法で膜堆積を繰り返した場合の特性をあらわすグラフである

【図5】

本発明の実施例2における堆積膜形成装置の構成を示す図である。

【図6】

本発明の実施例3における堆積膜形成装置の構成を示す図である。

【図7】

本発明の実施例 4 におけるロールツーロール法による堆積膜形成装置である。

【図 8】

実施例 4 におけるロール長さ方向と変換効率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

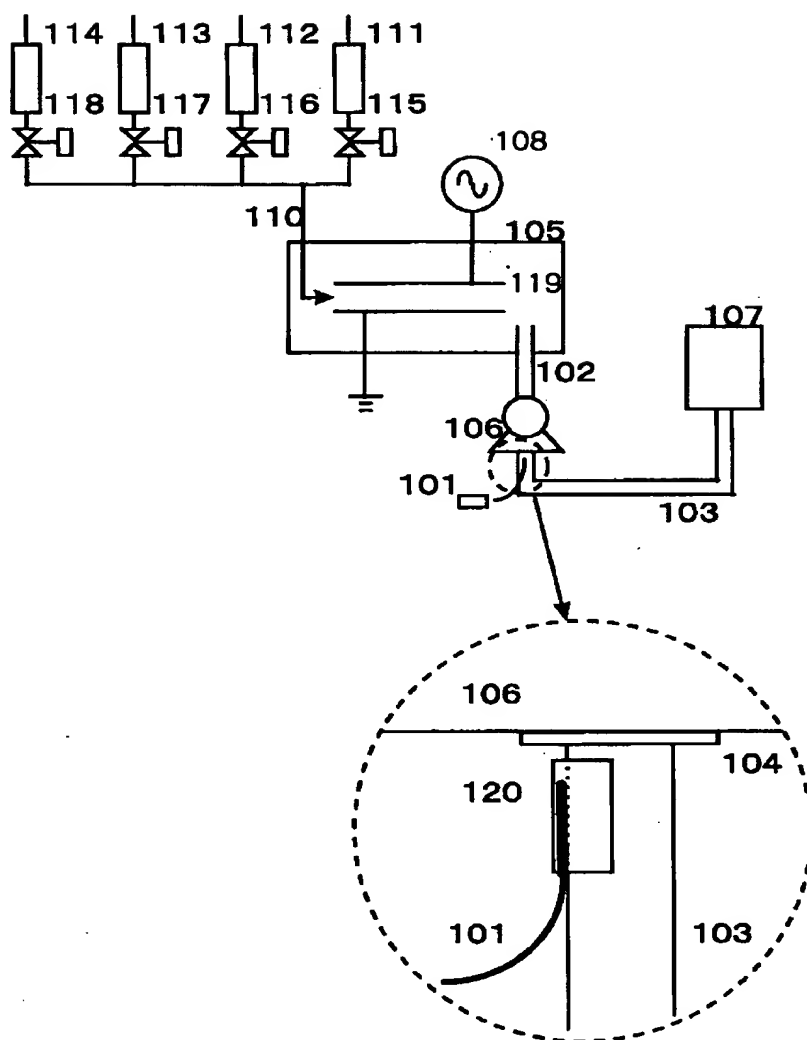
- 1 0 1、3 0 1、5 0 1、6 0 1 : 温度センサー
- 1 0 2、3 0 2、5 0 2、6 0 2 : 排気配管 (チャンバー～真空ポンプ間)
- 1 0 3、3 0 3、5 0 3、6 0 3 : 配管 (真空ポンプ～除害装置間)
- 1 0 4、3 0 4、5 0 4、6 0 4 : 配管接続フランジ部
- 1 0 5、3 0 5、5 0 5、6 0 5 : チャンバー
- 1 0 6、3 0 6、5 0 6、6 0 6 : 真空ポンプ
- 1 0 7、3 0 7、5 0 7、6 0 7 : 除害装置
- 1 0 8、3 0 8、5 0 8、6 0 8 : 高周波電源
- 1 1 0、3 1 0、5 1 0、6 1 0 : ガス導入管
- 1 1 1～1 1 4、3 1 1～3 1 4、5 1 1～5 1 4、6 1 1～6 1 4 : バルブ
- 1 1 5～1 1 8、3 1 5～3 1 8、5 1 5～5 1 8、6 1 5～6 1 8 : ガス流量計
- 1 1 9、3 1 9、5 1 9、6 1 9 : 電極
- 5 2 1 : ねじ込み継ぎ手
- 6 2 2 : 観察窓
- 6 2 3 : 保温材
- 7 0 1～7 0 9 : 温度センサー
- 7 1 1～7 1 9 : 排気配管 (真空ポンプ～メイン排気配管間)
- 7 2 0 : メイン排気配管
- 7 2 1～7 2 9 : ステンレス製フレキシブルチューブ
- 7 3 0 : 基板巻き出しチャンバー
- 7 3 1～7 3 9 : 堆積膜形成チャンバー
- 7 4 0 : 基板巻き取りチャンバー
- 7 4 1 : スリット状隙間
- 7 4 2 : ロール状基板

7 5 1 : 真 空 ポ ン プ

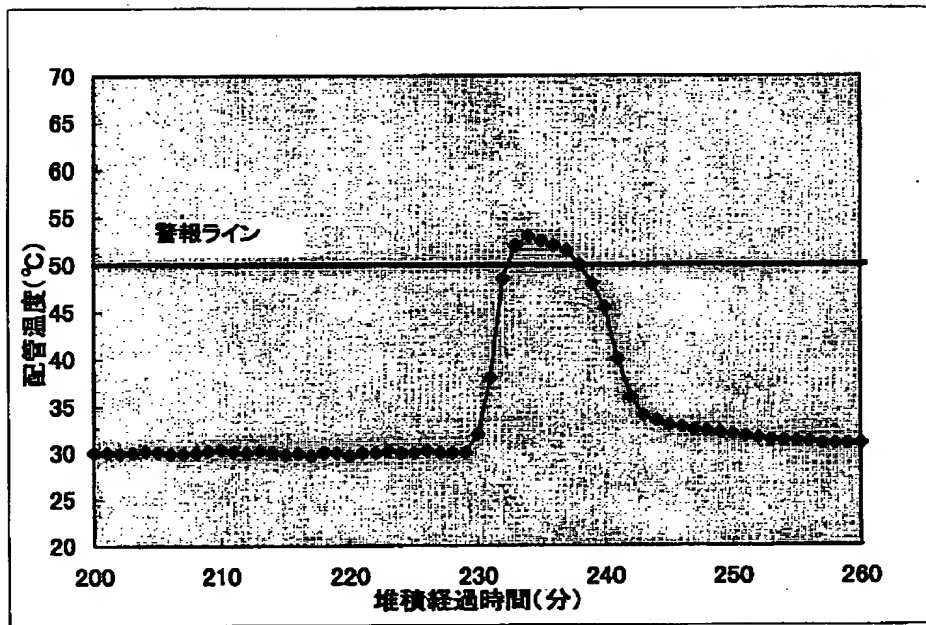
7 5 2 : 除 害 装 置

【書類名】 図面

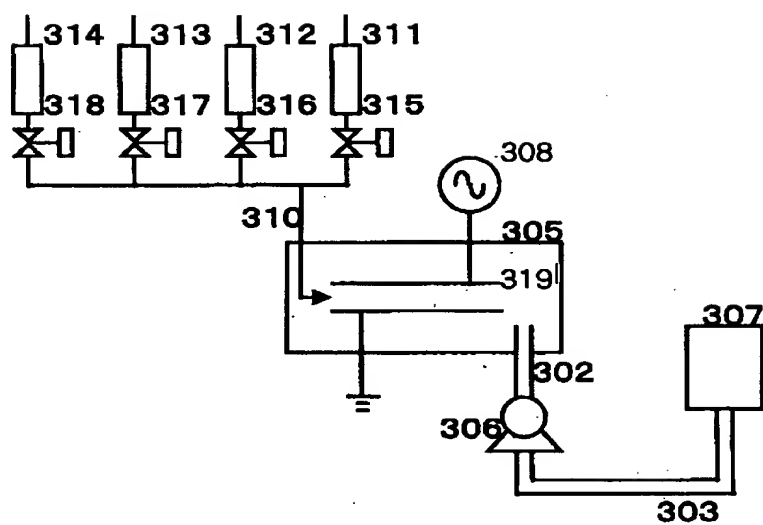
【図 1】



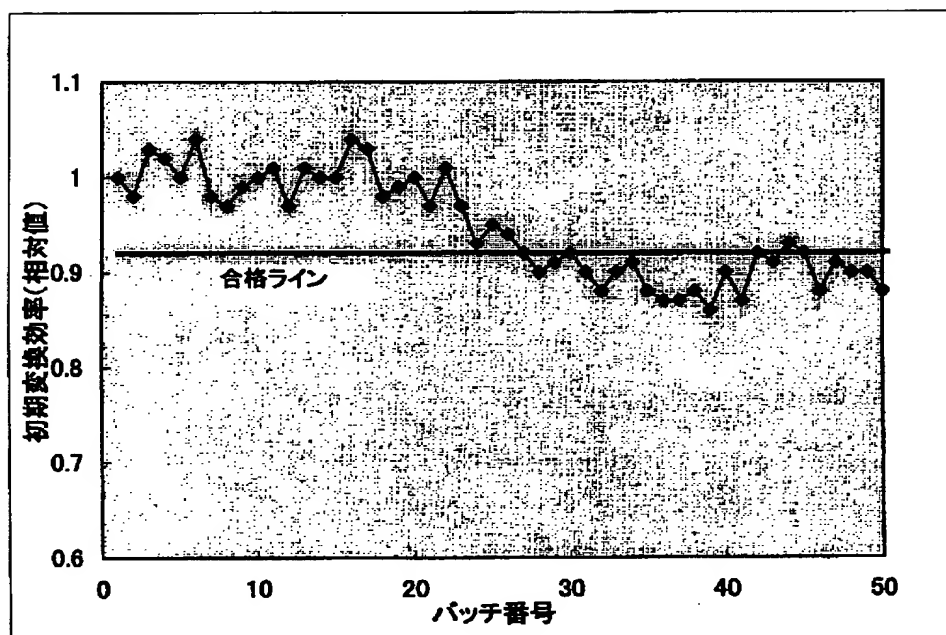
【図 2】



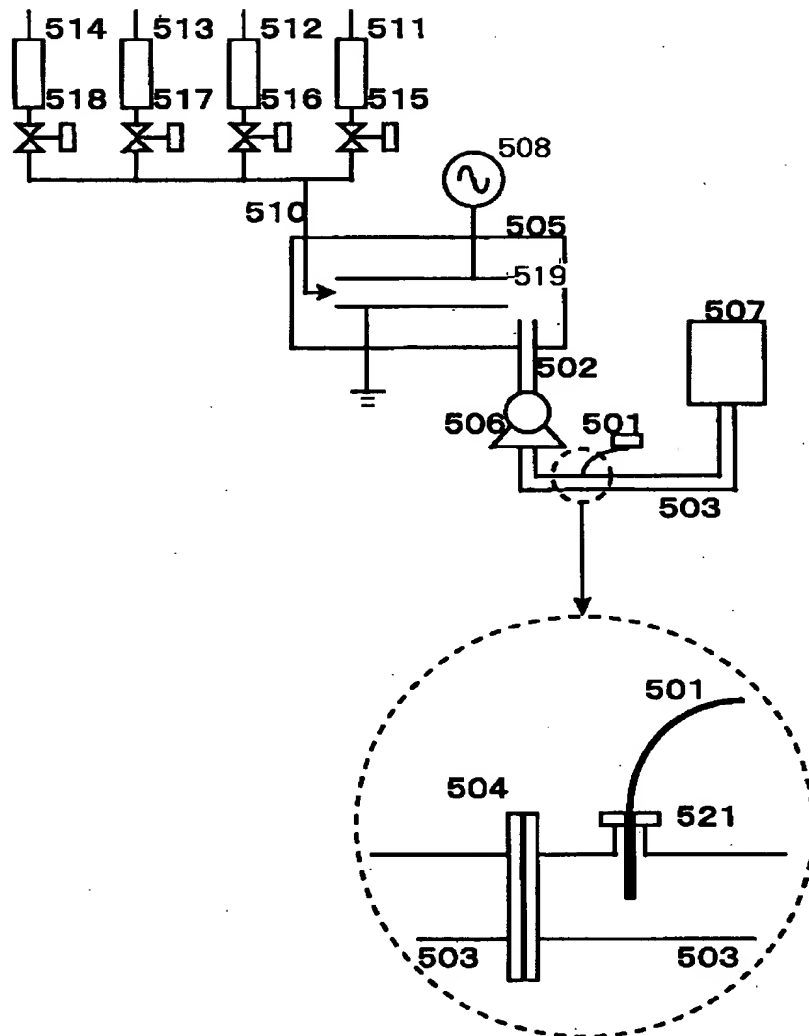
【図 3】



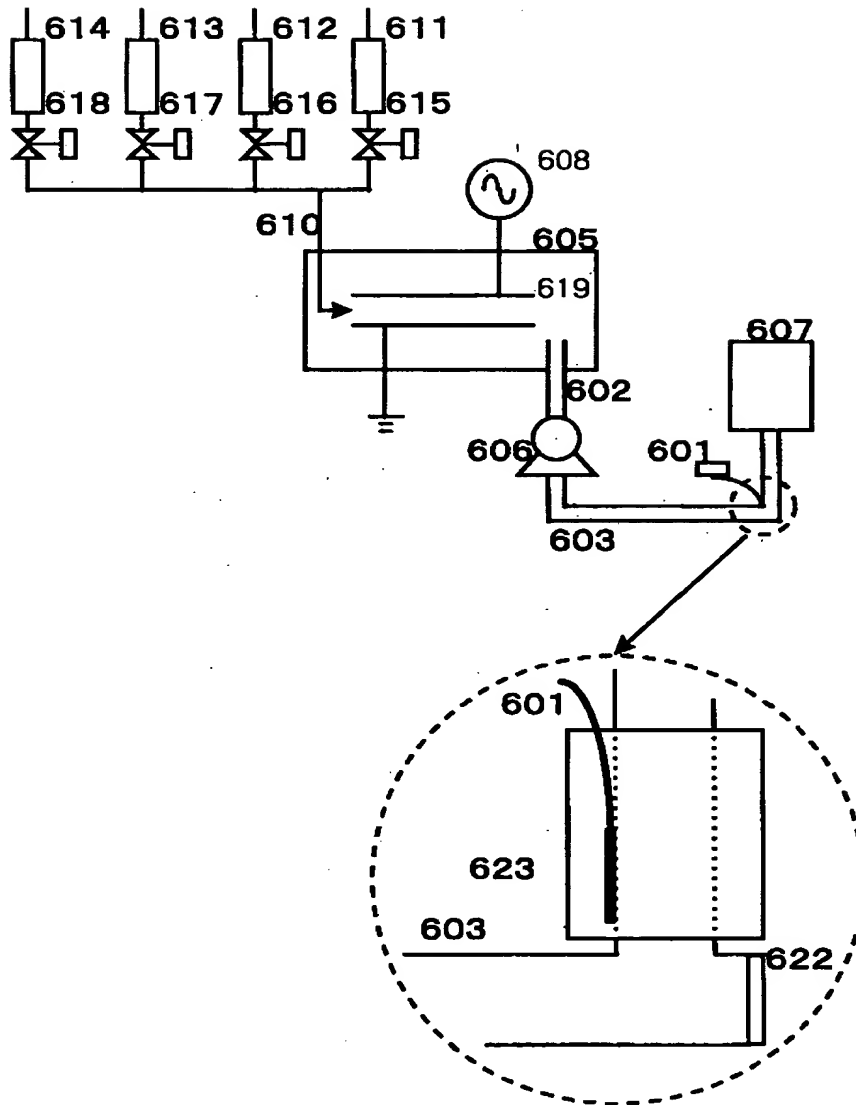
【図 4】



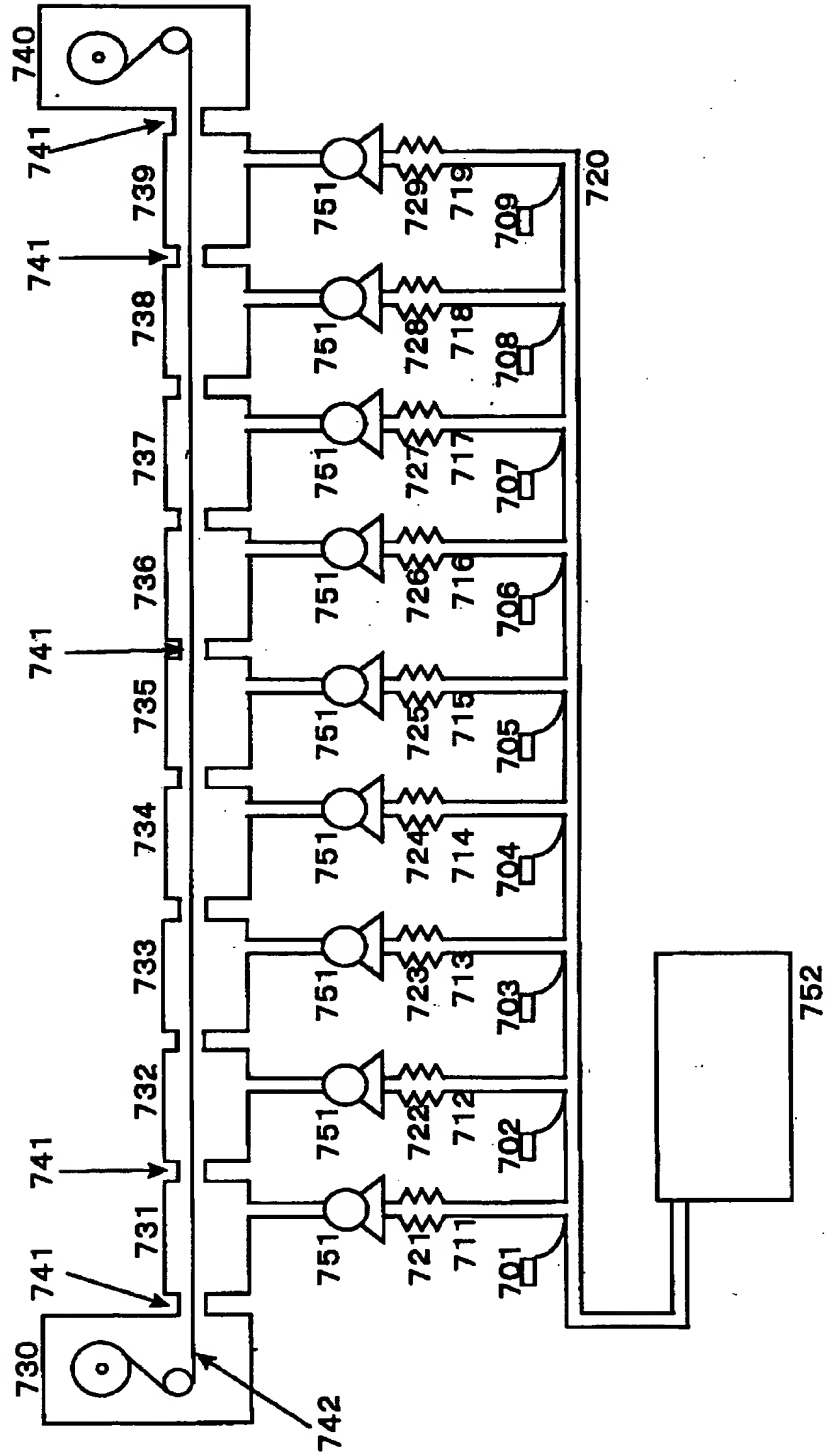
【図 5】



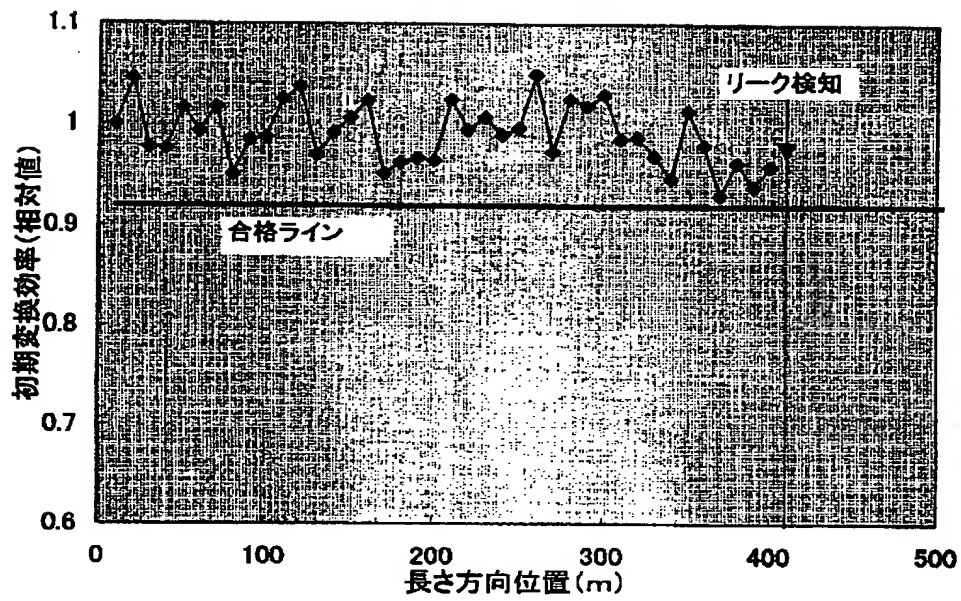
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自然発火性を有するガスを使用する堆積膜形成装置または堆積膜形成方法において、配管の破損等予期せぬ事故により空気がチャンバー内に混入した場合に、すばやくリークを検知し、装置を安全な状態にすることができ、これにより機能性堆積膜を大量に安全に安定して形成することが可能となる堆積膜形成装置および堆積膜形成方法を提供する。

【解決手段】 真空可能なチャンバー内を排気ポンプに接続された排気配管によって排気しながら、該チャンバーに原料ガスを供給し、高周波電力を印加して前記チャンバー内の基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置または方法において、前記チャンバー内に供給された原料ガスと外部から混入した空気中の酸素との反応熱によってリークを検知し、前記原料ガスの供給を停止する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社